

[HOME](#) [PATENTWEB](#) [TRADEMARKWEB](#) [WHAT'S NEW](#) [PRODUCTS&SERVICES](#) [ABOUT MICROPATENT](#)

Search



List



First



Prev



Next



Last

MicroPatent's Patent Index Database: Record 3 of 6 [Individual Record of JP7242742A]

[Order This Patent](#)[Family Member\(s\)](#)JP7242742A ☐ 19950919 [FullText](#)

Title: (ENG) PRODUCTION OF ALIPHATIC POLYESTER

Abstract: (ENG)

PURPOSE: To obtain a high mol.wt., low-melting- point coloration- free aliphatic polyester usable for a molding.

CONSTITUTION: This production process comprises reacting 1,4-butanediol or hexamethylene glycol with adipic acid to obtain an oligomer, and polycondensing the obtained oligomer in the presence of a phosphorus compound and at least one catalyst selected from among titanium, antimony and germanium compounds.

Application Number: JP 6571394 A

Application (Filing) Date: 19940308

Priority Data: JP 6571394 19940308 A X;

Inventor(s): KASAI MASATOSHI ; MUKAI KATSUYUKI ; IWAYA YOSHIAKI

Assignee/Applicant/Grantee: UNITIKA LTD

Original IPC (1-7): C08G06385

Other Abstracts for Family Members: CHEMABS124(04)030698E; DERABS C95-355320

Other Abstracts for This Document: CAN124(04)030698E; DERC95-355320

Patents Citing This One (3):

- EP0826713A1 19980304 HOECHST CELANESE CORP US
Process for producing polyethylene terephthalate using a specific catalyst stabilizer system
- US6303738B1 20011016 DU PONT US
Esterification process
- EP0826713B1 20040218 ARTEVA TECH SARL CH
Process for producing polyethylene terephthalate using a specific catalyst stabilizer system



Search



List



First



Prev



Next



Last

Copyright © 2002, MicroPatent, LLC. The contents of this page are the property of MicroPatent LLC including without limitation all text, html, asp, javascript and xml. All rights herein are reserved to the owner and this page cannot be reproduced without the express permission of the owner.

【物件名】

刊行物 1

【添付書類】

6



刊行物 1

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-242742

(43)公開日 平成7年(1995)9月19日

(51)Int.Cl.

C08G 63/85

識別記号

NNE

庁内整理番号

F1

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 FD (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平8-65713

(22)出願日 平成8年(1994)3月8日

(71)出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72)発明者 河西 将利

京都府宇治市宇治小径23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72)発明者 内井 克之

京都府宇治市宇治小径23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72)発明者 岩屋 嘉昭

京都府宇治市宇治小径23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(54)【発明の名称】 脂肪族ポリエステル製造方法

(57)【要約】

【構成】 1, 4-ブタンジオール又はヘキサメチレングリコールとアジピン酸とを反応させてオリゴマーを得、次いで得られたオリゴマーをチタン、アンチモン及びゲルマニウム系触媒の中から選ばれた1種以上の触媒と、リン化合物の存在下で重合することを特徴とする脂肪族ポリエステルの製造方法。

【効果】 着色がなく、しかも成形体として利用することのできる高分子量で低融点の脂肪族ポリエステルの製造することができる。

(2)

特開平7-242742

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1, 4-ブタンジオール又はヘキサメチレングリコールとアジピン酸とを反応させてオリゴマーを得、次いで得られたオリゴマーをチタン、アンチモン及びゲルマニウム系触媒の中から選ばれる1種以上の触媒と、リン化合物との存在下で重合することを特徴とする脂肪族ポリエステル製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は脂肪族ポリエステルの製造方法に関するものである。さらには、80℃以下の低温で溶融し、成形体として利用可能な低融点で結晶性の脂肪族ポリエステルの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 低融点で結晶性のポリエステルとしては、例えばポリカプロラクトンがあり、50～80℃の低温で軟化し、室温で固化するという特徴を生かして、歯科用印象採取材料、ギブス材料、かつら型取り用材料等に利用されている。

【0003】 低融点で結晶性のポリエステルであるポリカプロラクトンに替えて相対的に低コストであるエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール等のグリコールとアジピン酸とを主原料とする脂肪族ポリエステルを提供することが種々試みられたが、一般的に α , ω -グリコールと α , ω -ジカルボン酸の融解重合によって製造される脂肪族ポリエステルは熱安定性に乏しいため、高分子量のポリマーを工業的に安定して製造することは極めて困難であった。

【0004】 すなわち、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ヘキサメチレングリコールの中より選ばれる1種以上のグリコールとアジピン酸又はその低級アルキルエステルとを150～230℃でエステル化して得られる低分子量体をテトラブチルチタネート等の重合触媒の存在下、200～250℃、0.5 mmHg以下の高減圧下で重合させた場合、得られた重合体の還元粘度 η_{sp}/C （クロロホルム中、温度0.5 g/デシリットル、30℃で測定）が0.5を超えることはなかった。

【0005】 特開昭62-85282号公報には、助触媒としてステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウムのような飽和脂肪族モノカルボン酸の金属塩をテトラ- n -ブチルチタネートのごとき重合触媒と併用するポリブチレンアジベートの製造法が記載されているが、この方法では還元粘度 η_{sp}/C （クロロホルム中、濃度0.5 g/デシリットル、30℃で測定）が0.8に近いポリマーが得られたものの、着色が大きく、実用上問題がある。

【0006】 また、米国特許第5250826号明細書には、重合触媒としてテトラ- n -ブチルチタネートとジブチルスズオキシドを併用することにより、数平均分

2

子量が少なくとも10,000以上であるポリブチレンアジベート、ポリヘキサメチレンアジベート及びその製造方法が記載されているが、この方法では製造過程でポリマーが着色しやすく、生成したポリマーは実用に耐えるものではなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 上記のような従来方法では、分子量が上がりやすく、着色しやすいという問題があった。一般的に、脂肪族ポリエステルの分子量が上がりやすく、着色しやすい原因として、このような反応系において、重合度の上昇につながる重合反応に比較して、重合度低下につながる触媒分解反応等の分解反応が優勢であることが推測される。つまり、従来方法で得られる前記した程度の還元粘度（ η_{sp}/C が0.8以下）しか有さない脂肪族ポリエステルでは、例えば強度が2.0 kg/mm²以下であり、強度面についても実用に耐えるものではなかった。

【0008】 本発明は、このような従来技術の問題点を解消して、着色を防止し、しかも成形体として利用することのできる高分子量で低融点の脂肪族ポリエステルの製造方法を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定の触媒と着色防止剤を用いることにより、1, 4-ブタンジオール又はヘキサメチレングリコールとアジピン酸とから高分子量で低融点の脂肪族ポリエステルを製造することができるという知見を得、この知見に基づいて本発明に到達した。

【0010】 すなわち、本発明は、1, 4-ブタンジオール又はヘキサメチレングリコールとアジピン酸とを反応させてオリゴマーを得、次いで得られたオリゴマーをチタン、アンチモン及びゲルマニウム系触媒の中から選ばれる1種以上の触媒と、リン化合物との存在下で重合することを特徴とする脂肪族ポリエステルの製造方法を要旨とするものである。

【0011】 以下、本発明を詳細に説明する。まず、本発明においては、1, 4-ブタンジオール又はヘキサメチレングリコールとアジピン酸とを反応させてオリゴマーを得ることが必要である。このとき、グリコールとアジピン酸の仕込比率としては、モル比で通常1:1～1:2.2にするのが好ましく、1:1.05～1:1.8にするのがより好ましい。

【0012】 さらに、エステル化を行ってオリゴマーを作るときの反応条件としては、120～250℃で1～10時間の範囲で行うのが好ましく、150～220℃で2～5時間の範囲で、大気圧下、窒素気流下で行うのがより好ましい。

【0013】 また、本発明においては、得られる脂肪族ポリエステルの物性（例えば、高い結晶性や80℃以下

(3)

特開平7-242742

3

で溶融し、室温で固化するという熱的性質)を損なわない範囲であれば、グリコール類、例えばエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、ペンタメチレングリコール、ヘプタメチレングリコール等とジカルボン酸類、例えばシュウ酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、ピメリン酸、セバシン酸等を併用したものであってもよい。

【0014】本発明において、エステル化を行ってオリゴマーを作る際には、通常は無触媒で行うが、触媒として金属化合物を加えることもできる。その際の金属は、有機金属化合物、有機酸塩、金属結体、金属アルコキシド、金属酸化物、金属水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、硫酸塩、硝酸塩、塩化物等の形態として用いられるが、その中でも酢酸塩、アセチルアセトン金属錯体金属酸化物の形態で用いるのが好ましい。

【0015】次に、本発明においては、上記で得られたオリゴマーを触媒と、リン化合物との存在下で重合させるが、その触媒としては、チタン、アンチモン及びゲルマニウム系触媒の中から選ばれる1種以上の触媒を用いることが必要である。これらはその金属アルコキシド、金属酸化物、金属結体、金属水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、塩化物等の形態で用いられる。特に好ましい触媒の例を挙げれば、テトラ n-ブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、チタンオキシアセチルアセトネート、トリブチルアンチモン、三酸化アンチモン、テトラ n-ブチルゲルマニウム、酸化ゲルマニウム等であり、これらの触媒は1種又は2種以上使用してもよい。その際に使用する触媒量としては、生成する脂肪族ポリエステル100重量部あたり、0.01~2重量部が好ましく、0.05~0.5重量部の範囲で用いるのがより好ましい。触媒量が0.01重量部未満では触媒としての効果が弱くなり、目的とする分子量のポリマーが得られにくく、2重量部以上用いてもその効果は大きく変わることがなく、逆に生成したポリマーが着色し、好ましくない。また、これらの触媒は脱グリコール化する直前に加えてもよいし、エステル化の前に加えても差し支えない。

【0016】また、重合させる際に触媒とともに加えるリン化合物としては、ビス(2, 4-ジブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスフェート等の有機リン化合物及びリン酸、ポリリン酸、メタリン酸等とそれらの金属塩、アンモニウム塩、塩化物、臭化物、砒化物、エステル化物等が挙げられる。これらのリン化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。また、その際に使用するリン化合物の量としては、生成する脂肪族ポリエステル100重量部あたり0.001~1重量部が好ましく、0.01~0.5重量部の範囲がより好ましい。使用量が0.001重量部未満では、着色防止剤としてのリン化合物の添加効果が弱くな

4

り、1重量部以上では重合に要する時間が長くなり好ましくない。また、これらのリン化合物は脱グリコール化する直前に加えてもよいし、エステル化の前に加えても差し支えない。

【0017】また、重合を行う反応条件としては、0.01~10mmHgの減圧下、180~260℃で1~10時間行うのが好ましく、0.1~1mmHgの減圧下、200~240℃で1~6時間の範囲で行うのがより好ましい。

10 【0018】上記のように製造した脂肪族ポリエステルは、着色がなく、80℃以下の温度で熔融し、室温で固化するという熱的特性を有し、高分子量(η_{sp}/C が1.0以上)で、しかも結晶性が高く、成形加工性を有しているため、塗料用印象採取材料、ギブス材料、かつら型取り用材料等の用途に利用することができる。

【0019】また、最近プラスチック廃棄物の処理問題に対する関心が高まる中、 α , ω -脂肪族グリコールと α , ω -脂肪族ジカルボン酸との溶融重合によって製造される脂肪族ポリエステルが土中で微生物により生分解されるという報告がなされ〔インターナショナルバイオデテリオリゼーション ブルティン(Int. Biodegradation Bull.), 11巻, 127頁(1975)及びポリマーサイエンス テクノロジー(Polym. Sci. Technol.), 3巻, 81頁(1973)参照〕、環境適合性材料や新しいタイプの機能性材料として大きな期待が寄せられている。従って、本発明によって得られた脂肪族ポリエステルも生分解性ポリマーとして、フィルム、繊維、あるいはシート等に加工して、各種ボトル、ショッピングバッグ、包装材料、合成糸、釣り糸、漁網、不織布、農業用マルチフィルム等として利用することも可能である。

【0020】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。なお、各値は次のようにして求めた。

(1) 還元比粘度(η_{sp}/C)

ウベローデ型粘度計を用いて、濃度0.5g/デシリットルでのポリマーの溶液粘度を測定することにより、分子量の目安とした。なお、溶媒としてはクロロホルムを用い、30℃で測定した。

(2) 融点

パーキン・エルマー社製の示差定熱量計(DSC-7)を用い、昇温速度20℃/minで測定した。

(3) 引張強さ及び破断伸び

引張試験ASTM D-882の方法に従い、測定した。

(4) GPCより求めたポリスチレン換算での数平均分子量(M_n)

ウォーターズ(Waters)社製のGPC測定装置を用い、平均孔径10 μ 及び10 μ AのWaters ultrastaygelを各々1本ずつ、計2本接続した7.8mm ϕ ×30cm

5

長のカラムを用いて、溶出剤としてテトラヒドロフランを用いることにより35℃で測定した。なお、スタンダードとして、ポリスチレンを使用した。

【0021】実施例1

攪拌機、ウィグリュース分留管及びガス導入管を付した三つ口フラスコに、アジピン酸43.85g(0.30モル)、1,4-ブタンジオール35.18g(0.39モル)を入れ、油浴中に浸した。この油浴を200℃に昇温し、窒素をゆっくり溶解液中に流し、200℃の温度で3時間要して生成する水と過剰の1,4-ブタンジ

オールを留去して、オリゴマーを得た。
【0022】次いで、ビス(2,4-ジブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスフェート(GE specialty chemicals社製 ウルトラノックス(商標)828)0.18gとテトラ-n-ブチルチタネート0.11g(3.0×10^{-4} モル)を加え、温度を210℃に保って、0.5mmHgの減圧下で1時間、さらに220℃、0.5mmHgの減圧下で、3時間加熱することにより、数平均分子量(Mn)63000、重量平均分子量(Mw)123000の白色のポリマーを得た。得られたポリマーの物性を表1に示す。

【0023】実施例2

ビス(2,4-ジブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスフェート0.18gの代わりに、ポリリン酸0.10gを用いること以外は、実施例1と全く同様にして白色ポリマーを得た。得られたポリマーの物性を表1に示す。

【0024】実施例3

テトラ-n-ブチルチタネート0.11gの代わりにトリブチルアンチモン0.11g(0.3×10^{-4} モル)を用いること以外は実施例1と全く同様にして白色ポリマーを得た。得られたポリマーの物性を表1に示す。

【0025】実施例4

テトラ-n-ブチルチタネート0.11gの代わりにテトラ-n-ブトキシゲルマニウム0.11g(0.3×10^{-4} モル)を用いること以外は実施例1と全く同様にして白色ポリマーを得た。得られたポリマーの物性を表1に示す。

(4)

特開平7-242742

6

【0026】実施例5

攪拌機、ウィグリュース分留管及びガス導入管を付した三つ口フラスコに、アジピン酸43.85g(0.30モル)、ヘキサメチレングリコール39.06g(0.33モル)を入れ、油浴中に浸した。この油浴を200℃に昇温し、窒素をゆっくり溶解液中に流し、200℃の温度で3時間要して生成する水と過剰のエチレングリコールを留去して、オリゴマーを得た。

【0027】次いで、ビス(2,4-ジブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスフェート(GE specialty chemicals社製 ウルトラノックス(商標)82

H)0.16gとテトラ-n-ブチルチタネート0.11g(3.0×10^{-4} モル)を加え、温度を210℃に保って、0.5mmHgの減圧下で1時間、さらに220℃、0.5mmHgの減圧下で、3時間加熱することにより、数平均分子量(Mn)48000、重量平均分子量(Mw)130000の白色のポリマーを得た。得られたポリマーの物性を表1に示す。

【0028】実施例6

ビス(2,4-ジブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスフェート0.16gの代わりに、ポリリン酸0.10gを用いること以外は、実施例5と全く同様にして白色ポリマーを得た。得られたポリマーの物性を表1に示す。

【0029】実施例7

テトラ-n-ブチルチタネート0.11gの代わりにトリブチルアンチモン0.11g(0.3×10^{-4} モル)を用いること以外は実施例5と全く同様にして白色ポリマーを得た。得られたポリマーの物性を表1に示す。

【0030】実施例8

テトラ-n-ブチルチタネート0.11gの代わりにテトラ-n-ブトキシゲルマニウム0.11g(0.3×10^{-4} モル)を用いること以外は実施例5と全く同様にして白色ポリマーを得た。得られたポリマーの物性を表1に示す。

【0031】

【表1】

(5)

特開平7-242742

7

8

	還元比粘度	融点 (°C)	引張強さ (kg/cm ²)	延伸伸び (%)
実施例1	1.24	61	5.3	1300
実施例2	1.18	61	4.9	1100
実施例3	1.21	61	5.1	1100
実施例4	1.14	61	4.6	1000
実施例5	1.19	59	3.8	850
実施例6	1.18	59	3.8	800
実施例7	1.11	59	3.5	820
実施例8	1.08	59	3.5	890

【0032】表1に示すように、チタン、アンチモン及びケルマニウム系触媒の中から選ばれる1種以上の触媒と、リン化合物との存在下で重合を行うと、白色でかつ実用に耐える強度を有する高分子量のポリマーを得ることができることがわかる。

【0033】比較例1

攪拌機、ウィグリュース分留管及びガス導入管を付した三つ口フラスコに、アジピン酸43.85g(0.30モル)、1,4-ブタンジオール35.18g(0.39モル)を入れ、油浴中に浸した。この油浴を200℃に昇温し、窒素をゆっくり溶解液中に流し、200℃の温度で3時間要して生成する水と過剰の1,4-ブタンジオールを留去して、オリゴマーを得た。

【0034】次いで、テトラ-*n*-ブチルチタネート0.11g(3.0×10^{-3} モル)を加え、温度を210℃に保って、0.5mmHgの減圧下で1時間、さらに220℃、0.5mmHgの減圧下で、3時間加熱することによりポリマーを得たが、このポリマーは褐色に着色していた。得られたポリマーの物性を表2に示す。

【0035】比較例2

減圧前に助触媒としてステアリン酸カルシウムを0.055g(3×10^{-4} mol/アジピン酸1mol)を添加したこと以外は比較例1と同様にしてポリマーを得たが、このポリマーも褐色に着色していた。得られたポリマーの物性を表2に示す。

【0038】比較例3

ステアリン酸カルシウム0.055gの代わりにステアリン酸マグネシウム0.055g(3×10^{-4} mol/アジピン酸1mol)を用いる以外は比較例2と同様にしてポリマーを得たが、このポリマーも褐色に着色していた。得られたポリマーの物性を表2に示す。

30 【0037】比較例4

1,4-ブタンジオール35.18gの代わりにヘキサメチレングリコール39.06gを用いる外は比較例1と同様にして、ポリマーを得たが、このポリマーも褐色に着色していた。得られたポリマーの物性を表2に示す。

【0038】比較例5

攪拌機、ウィグリュース分留管及びガス導入管を付した三つ口フラスコに、アジピン酸43.85g(0.30モル)、1,4-ブタンジオール27.36g(0.303モル)を入れ、油浴中に浸した。この油浴を200℃に昇温し、窒素をゆっくり溶解液中に流し、200℃の温度で3時間要して生成する水と過剰の1,4-ブタンジオールを留去して、オリゴマーを得た。

【0039】次いで、テトラ-*n*-ブチルチタネート0.011g(3.0×10^{-3} モル)を加え、温度を210℃に保って、0.5mmHgの減圧下で1時間、さらに220℃、0.5mmHgの減圧下で、3時間加熱することによりポリマーを得たが、このポリマーは黄色に着色していた。

50 【0040】比較例6

(6)

特開平7-242742

9

10

1. 4-ブタンジオール27.36gの代わりにヘキサ
メチレンジグリコール35.88gを用いる以外は比較例
5と同様にしてポリヘキサメチレンアジペートを得た *

※が、このポリマーも黄色に着色していた。

【0041】

【表2】

	還元比濃度	融点 (°C)	引張強さ (kg/mm ²)	延伸率 (%)
比較例1	0.88	61	0.9	140
比較例2	0.57	61	1.3	210
比較例3	0.55	61	1.2	180
比較例4	0.84	59	0.7	110
比較例5	0.68	61	1.6	280
比較例6	0.65	59	1.1	140

【0042】表2に示すように、重合の際にリン化合物を添加しないと、得られたポリマーは着色しており、しかも実用に耐える強度を有していないことがわかる。

【0043】

【発明の効果】本発明によれば、着色を防止し、しかも

成形体として利用することのできる高分子量で低融点の脂肪族ポリエステルを安価に製造することが可能となる。したがって、本発明によって得られた脂肪族ポリエステルは、歯科用印象採取材料、ギブス材料、かつら型取り用材料等に利用することができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.